ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

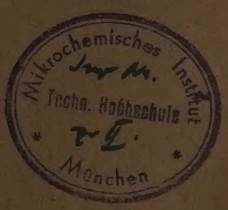
HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

126. BAND

SECHSTES HEFT

MIT 3 ABBILDUNGEN IM TEXT



MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1943

Z. anal. Chem.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“
bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen. Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie. Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Zeitschrift für analytische Chemie, Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalarbeiten wird ein Unkostenersatz von RM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet. Außerdem werden 25 Sonderabdrücke ohne Berechnung geliefert. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden.

Die Zeitschrift wird in zwanglos erscheinenden Heften ausgegeben, deren 12 einen Band bilden. Der Preis des Bandes beträgt RM 24.—, das Einzelheft kostet RM 2.40. Anfragen, die sich auf den Bezug der Zeitschrift oder einzelner Nummern, auf Anzeigen und Zahlungen beziehen, sind zu richten an den

Verlag der Zeitschrift für analytische Chemie, Berlin W 9, Linkstr. 22/24.

Band 126 **Inhaltsverzeichnis** Heft 6

Originalabhandlungen

Seite

Zimmermann, W., Eine exakte maßanalytische Schnellbestimmung des Gesamtschwefels in sulfidischen Erzen und deren Abbränden (mit 2 Abbildungen) 209

Halla, F. und **Windmaisser, F.**, Antimonbestimmung 218

Szabó, Z., Beiträge zur Gasanalyse. I. Gasanalyse durch Druckmessung (mit 1 Abbildung) 219

Szabó, Z. und **Soos, I.**, Beiträge zur Gasanalyse. II. Die Bestimmung des Acetylens 221

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

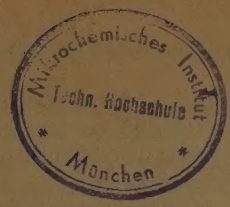
Literatur (E. G. Steinke. P. Nylén und N. Wigren) 230

Genauigkeit von Mikrowägungen (Mary Corner und H. Hunter) 231

Mikrochemische Apparate (M. Spiegel-Adolf und R. H. Peckham. H. Winchell. A. E. Edwards und C. E. Otto. E. E. Jelley) 231

Füllung von Mikro-Verbrennungsrohren (W. Mac Nevin) 233

Fortsetzung III. Umschlagseite



Eine exakte maßanalytische Schnellbestimmung des Gesamtschwefels in sulfidischen Erzen und deren Abbränden.

Von

Wilhelm Zimmermann.

Aus dem Untersuchungslaboratorium der I.G.Farbenindustrie, Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rh.

[Eingegangen am 21. April 1943.]

Schwefelbestimmungen gehören zu den in der anorganischen Industrie in größtem Umfang auszuführenden Analysen. Sie auch in Betriebslaboratorien in einfacher und rascher Weise maßanalytisch durchzuführen, ist immer schon der Wunsch eines jeden Analytikers gewesen.

Uns hat zunächst die Bestimmung des Gesamtschwefels in Kiesabbränden und Kiesen interessiert. Eine maßanalytische Bestimmung des Gesamtschwefels in Abbränden und Kiesen hat gegenüber den gravimetrischen Methoden viele Vorteile und wird deshalb bei der Betriebsüberwachung bevorzugt.

Die in der Praxis bekannter gewordene Verbrennung des Abbrandes im Sauerstoffstrom in der Apparatur nach W. Grote und H. Krekeler[1]), Absorption der Verbrennungsprodukte in einer gemessenen, Perhydrol enthaltenden Natronlauge in einer Quarzvorlage nach B. Wurzschmitt und W. Zimmermann[2]) und anschließende acidimetrische Titration stellt eine solche maßanalytische Methode dar. Der Zeitaufwand für diese Methode ist aber immer noch mit etwa 1 Stde. anzusetzen. Bei genügend hoch gewählter Verbrennungstemperatur wird dabei der gesamte Schwefel erfaßt; es ist zu diesem Zweck die Verwendung eines auf über 1000° C geheizten elektrischen Öfchens notwendig, dessen Beschaffung zur Zeit gelegentlich auf Schwierigkeiten stößt.

Neben maßanalytischen Oxydationsmethoden sind aber auch Reduktionsmethoden[3]) bekannt geworden, die darauf hinzielen, FeS_2 in FeS zu verwandeln, welches dann durch Salzsäure zersetzt werden kann; die Bestimmung des gebildeten Schwefelwasserstoffs erfolgt schließlich nach bekannten maßanalytischen Methoden.

---

[1]) Angew. Chem. **46**, 106 (1933); vgl. diese Ztschrft. **98**, 463 (1934). — [2]) Diese Ztschrft. **114**, 321, 338 (1938). — [3]) Vgl. z. B. F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 11. Aufl., II, S. 313 (1923).

Als Reduktionsmittel[1]) sind z. B. Eisenpulver, ZinnII-chlorid oder Quecksilber-Bromwasserstoffsäure vorgeschlagen worden, die aber alle mit mehr oder weniger Erfolg und Zeitaufwand nur den zu FeS reduzierbaren FeS_2-Schwefel erfassen können.

K. Bürger[2]) hat in einem mikroanalytischen Verfahren Alkalimetall als Reduktionsmittel vorgeschlagen. Aus den weiter unten angeführten Gründen gelangt man jedoch bei der von Bürger angegebenen weiteren Aufarbeitung des Reaktionsgemisches zu falschen Werten. W. Zimmermann[3]) hat gezeigt, daß man durch die Zwischenschaltung einer Destillation des Schwefelwasserstoffes zu einer einwandfreien, schnellen und generell anwendbaren mikroanalytischen Bestimmungsmethode gelangen kann. Diese Methode hat sich in der mikroanalytischen Ausführungsform gerade auch bei der Analyse von Abbränden und Kiesen so gut bewährt, daß uns ihre Überführung in eine auch im Betriebslaboratorium durchführbare Makromethode bei einzelnen Produkten erstrebenswert erschien.

Viele der für die Mikroausführung wichtigen analytischen Vorsichtsmaßnahmen können bei der Makroausführung unbeachtet bleiben. Einer demnach generellen Überführung der Mikromethode in eine Makromethode für alle vorkommenden schwefelhaltigen Substanzen steht aber die gelegentlich heftige Reaktion des Alkalimetalls mit gewissen chemischen Verbindungen entgegen; die Heftigkeit der Reaktion des Alkalimetalls mit Abbränden oder Kiesen überschreitet nun in keinem Falle die für die quantitative Durchführung einer Makroanalyse notwendigerweise einzuhaltende Grenze, bzw. kann, wie wir fanden, durch Zumischen von Soda zur Analysensubstanz beliebig gedämpft werden. Die dabei noch anzuwendenden Vorsichtsmaßnahmen können dann auf das für das Arbeiten mit Alkalimetall notwendige Maß beschränkt bleiben.

Eine einfache Titration des gebildeten Sulfids durch Eintragen des Reaktionsgemenges in angesäuerte 0,1 n-Jodlösung, wie sie von K. Bürger[4]) für sein mikroanalytisches Verfahren vorgeschlagen worden war, ist allerdings auch im Falle einer Abbrand- oder Kiesanalyse nicht möglich. Als Reaktionsprodukt entsteht nämlich bei der Reduktion von Abbränden und Kiesen mittels Alkalimetalls neben Sulfid noch metallisches Eisen; der aus dem metallischen Eisen und der Säure der Jodlösung entstehende Wasserstoff reduziert in statu nascendi nun ebenfalls einen Teil der vorgelegten Jodlösung, so daß viel zu hohe Schwefelwerte erhalten werden; wir fanden danach z. B. anstatt der vorhandenen 7% Schwefel in einem Abbrand 14% Schwefel.

[1]) Berl-Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., II, Teil 1, S. 478 (1932). — [2]) Chemie **55**, 245 (1942). — [3]) Mikrochemie, im Druck. — [4]) Chemie **55**, 245 (1942).

Das gebildete Sulfid muß deshalb genau wie bei unserer Mikromethode durch Zersetzen mit Salzsäure und Destillation des gebildeten Schwefelwasserstoffes vom Reaktionsgemenge getrennt werden. Dies erfolgt in einem einfachen Destillationsapparat, der so gestaltet ist, daß nur wenige Handgriffe zu seiner Bedienung notwendig sind und ein Spülen des Gerätes zwischen zwei Analysen auf einen einzigen kleinen Teil beschränkt bleibt. Es können also Serienanalysen mit einer Apparatur durchgeführt werden.

Die Destillationsdauer beträgt nur 5 Min.; Einwage, Aufschluß und Titration sind einfache analytische Operationen, die ebenfalls nicht viel Zeit in Anspruch nehmen; im Durchschnitt werden für eine Analyse 30 Min. gebraucht.

Es ist wichtig zu betonen, daß durch Reduktion mittels Alkalimetalls der gesamte in einer Abbrandprobe vorliegende Schwefel, also auch z. B. der gesamte SO_4-Schwefel, zu Sulfid reduziert wird.

Durchführung der Analyse.

Die Herrichtung des Kaliummetalls[1]: Kaliummetall wird meist in Kugelform geliefert. Eine Kugel wiegt im Durchschnitt 1,5—2 *g*; zur Entfernung der immer vorhandenen dunklen Kruste legt man die Kugeln in Ligroin, dem etwas Amylalkohol zugesetzt ist. Unter Wasserstoffentwicklung löst sich die Kruste auf und das blanke Metall wird sichtbar. Die blanken Kugeln werden in einer Porzellanschale unter frischem reinen Ligroin mittels Pinzette und Messer oder Spatel in drei gleiche Teile zerschnitten und in einer dickwandigen Pulverflasche unter reinem Ligroin aufbewahrt. Die Kaliumteile zeigen im Laufe der Zeit wieder Oxydanlauffarben, was aber ohne Belang ist. Die Pulverflasche bewahre man stets in einem Emailtopf (Färbebecher) auf; über Nacht stülpe man über die Pulverflasche noch ein dickwandiges Becherglas.

Alle Arbeiten mit metallischem Kalium sollen nicht gerade in der Nähe von Wasserstellen oder Wassertropfen durchgeführt werden. Im übrigen ist aber das Arbeiten mit Kalium während der Analyse vollkommen gefahrlos[2].

Der Aufschluß: In ein dickwandiges Reagensgläschen[3] von etwa 80 *mm* Länge, etwa 13 *mm* lichter Weite und einer Wandstärke von 1 *mm* aus Jenaer Geräteglas wägt man 0,3—0,4 *g* feinst pulverisierten Abbrand (oder 0,1 *g* Schwefelkies) genau ein. Die Substanz wird dabei mittels Spatels nur auf den Boden des Röhrchens eingetragen. Zu der

[1]) Auch hier hat sich die Anwendung des billigeren Natriummetalls aus verschiedenen Gründen nicht bewährt. — [2]) Trotzdem Schutzbrille! — [3]) Die Reagensgläschen können nur einmal benutzt werden, weil die Wandung springt. Der obere Rand braucht deshalb auch nicht verschmolzen zu werden.

Einwage setzt man etwa 0,1 *g* trockene feinpulverisierte Soda; die benötigte Sodamenge entnimmt man dem Vorratsgefäß der Einfachheit halber mit einem selbstgefertigten Glaslöffelchen von etwa 0,18 *ccm* Inhalt.

Durch Drehen des Reagensröhrchens werden Analysensubstanz und Soda innig vermischt. Das Reagensröhrchen wird dann zunächst in ein kleines Becherglas senkrecht abgestellt.

Mittels Pinzette werden der Vorratsflasche ein größerer oder zwei kleinere Kaliumabschnitte entnommen (etwa 0,5 *g*), schnell zwischen nichtfaserndem Filtrierpapier durch leichtes Abdrücken vom anhaftenden Ligroin befreit und auf die Analysensubstanz in das Reagensröhrchen gelegt.

Das offene Reagensröhrchen wird nun unverzüglich in halber Höhe mittels Pinzette gehalten und über einem Mikrobrenner oder ganz klein gedrehtem normalen Bunsenbrenner erhitzt. Zunächst wird bei stets schräg nach hinten gehaltener Reagensröhrchenöffnung das Kaliummetall durch Erhitzen der Reagensglaswandung zum Schmelzen gebracht (Schmelzpunkt nur 62° C!); wenn das Kalium geschmolzen ist, wird durch Hin- und Herschwenken des Reagensröhrchens das Kalium über der Analysensubstanz verteilt. Wenn dies der Fall ist, wird auch der Boden des Reagensröhrchens mit der Substanz-Sodamischung erhitzt. Die erfolgte Reaktion macht sich durch ein Aufglühen, gelegentlich auch durch ein Zischen, bemerkbar. Jetzt wird das Reaktionsgemenge nochmals bis zur Rotglut durchgeglüht.

Infolge der hohen Reaktionstemperatur neigt das Reagensröhrchen jetzt dazu, beim Abkühlen zu springen. Es wird deshalb noch in heißem Zustand in das Quarzdestillationskölbchen des Destillationsapparates zum Abkühlen eingelegt. Das Abkühlen kann dadurch gefahrlos beschleunigt werden, daß man das Quarzkölbchen in ein Gefäß mit kaltem Wasser eintaucht; Abkühlen unter fließendem Wasserstrahl ist unzweckmäßig, weil dadurch leicht Wasserspritzer zu dem im Reagensröhrchen noch überschüssig vorhandenen Kaliummetall gelangen könnten.

Die Destillationsapparatur. Größe und Anordnung des Destillationsapparates gehen aus Abb. 29 (S. 213) hervor.

Als inertes Treibgas wird zweckmäßigerweise Stickstoff aus einer Druckflasche entnommen. Zwischen Druckflasche und Destillationsapparat ist ein einfacher Überdruckregler geschaltet, der einen konstanten N-Druck von etwa 250 *mm* einzuhalten gestattet. Während der Destillation perlt der überschüssige Stickstoff langsam aus dem Überdruckregler.

Das Destillationskölbchen a besteht aus Quarz; in seine Bodenfläche sind viele kleine Quarzsplitter eingeschmolzen, die das Auftreten eines Siedeverzuges sicher verhindern. Der Anschluß an den Destillations-

apparat erfolgt am besten mit Normalschliff. Zwei Metallfedern halten den Schliff zusammen.

Das Vorratsgefäß A für die Zersetzungssäure (1 Teil konz. Salzsäure + 1 Teil Wasser) faßt etwa 500 *ccm* Säure; es steht mittels eines Schlauches mit dem Überdruckregler stets in Verbindung.

Der Kugelkühler b soll, wo es möglich ist, an fließendes Wasser angeschlossen werden. Steht aber kein fließendes Wasser zur Verfügung, genügt es auch, den Kühler einmal mit kaltem Wasser zu füllen; es muß dann allerdings die Destillationsdauer von 5 Min. genau eingehalten werden; bis zur nächsten Analyse ist das Kühlwasser jeweils wieder abgekühlt.

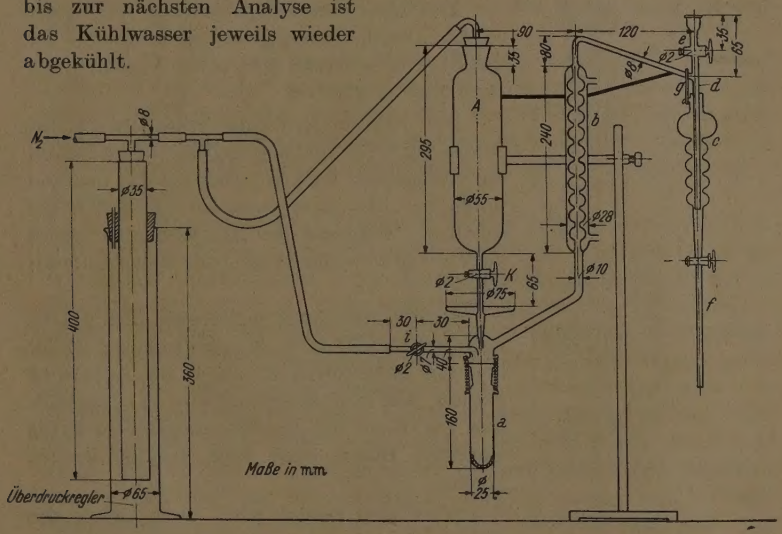


Abb. 29. Gesamtansicht.

Die Absorptionsvorlage c (Abb. 30) ähnelt in ihrer Wirkung dem bekannten Zehnkugelrohr, nur ist die Handhabung einfacher und dadurch in den Händen Ungeübter sicherer. Das Außenmaß des Gaseinleitungsrohres d und das engste Innenmaß der Kugeln sollen so gewählt werden, daß dort ein Spielraum von 1 *mm* verbleibt (vgl. die Maße bei D). Wenn der Spielraum zu eng ist, treibt der Stickstoffstrom die gesamte in den vier unteren Kugeln befindliche Absorptionsflüssigkeit in die obere Kugel; ist umgekehrt der Spielraum zu weit, dann kann das Gas sofort ungehindert bis zur obersten Kugel durchperlen und wird nicht genügend gewaschen.

Die Absorptionsvorlage c trägt am unteren Ende noch einen zweckmäßigerweise mit Gummiring gesicherten Hahn und ein Ableitungs-

rohr f. Dieses ist in der Länge so bemessen, daß es bis auf den Boden eines 500 *ccm*-Erlenmeyerkolbens reicht.

Die Destillation. Der Inhalt des in das Quarzzersetzungskölbchen zum Abkühlen eingelegten Aufschlußröhrchens wird nun zunächst zur Beseitigung des im Überschuß vorhandenen Kaliummetalls mit Methanol versetzt; in das schief zu haltende Röhrchen tropft man aus einer Pipette 5 *ccm* Methanol und verteilt das Methanol an der Wandung des Aufschlußröhrchens durch Drehen des Quarzkölbchens, bis alles Kaliummetall reagiert hat.

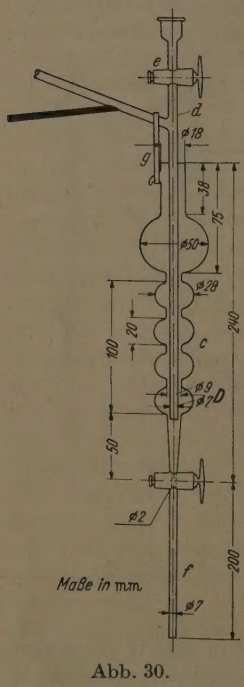


Abb. 30.
Absorptionsvorlage.

Das Quarzzersetzungskölbchen wird jetzt an den Destillationsapparat angeschlossen; der Schliff wird jedesmal mit etwas Vaseline oder ähnlichem eingefettet.

Die Absorptionsvorlage wird sofort mit 30 *ccm* 0,2 n-Natronlauge gefüllt (es sind dann die vier unteren Kugeln gerade gefüllt) und von unten her über das Gaseinleitungsrohr **d** geschoben. Während der Analysendauer hängt die Vorlage an einer Feder oder einem Gummiring **g**.

Hahn **e** wird jetzt geschlossen. Durch Öffnen des Hahnes **i** (Abb. 29) wird zunächst 2 Min. lang ein Stickstoffstrom durch die Apparatur geleitet. Der Stickstoffstrom wird so eingestellt, daß am Ende des Gaseinleitungsrohres **d** die einzelnen Blasen eben noch gezählt werden können.

Nach dem Spülen wird durch Öffnen des Hahnes K (Abb. 29) Zersetzungssäure zutropfen gelassen. Die ersten Säuretropfen sollen dabei zunächst einzeln und etwas zögernd zugesetzt werden, damit die erste Reaktion zwischen Säure und Soda bzw. spurenweise noch vorhandenem Kaliummetall nicht zu heftig wird. Dann wird Zersetzungssäure zugesetzt, bis das Aufschlußreagensröhrchen vollkommen unter Flüssigkeit steht. Mit klein gedrehtem Bunsenbrenner wird die Zersetzungssäure kräftig erhitzt. Der Schwefelwasserstoff ist in 5 Min. sicher übergetrieben.

Dann wird Hahn **e** geöffnet und die Absorptionsvorlage mit der linken Hand abgezogen; noch während des Abziehens spült man mit einer Spritzflasche das Gaseinleitungsrohr **d** außen und innen (durch Hahn **e**) kräftig ab.

Die alkalische Sulfidlösung darf wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit nicht lange stehen bleiben; sie wird deshalb sofort in die Titrierlösung einlaufen gelassen.

Die Titration. Die maßanalytische Bestimmung des gebildeten Natriumsulfids erfolgt zweckmäßiger Weise jodometrisch oder bromometrisch.

Die jodometrische Titration erfolgt nach der Gleichung:

$$Na_2S + J_2 = 2\,NaJ + S.$$

Bei der bromometrischen Titration wird das Natriumsulfid, wenn genügend Brom und Salzsäure vorgelegt worden waren, sogar bis zum Sulfat oxydiert:

$$Na_2S + 4\,Br_2 + 4\,H_2O = Na_2SO_4 + 8\,HBr.$$

Es werden also bei der bromometrischen Bestimmung viermal mehr Äquivalente verbraucht. Die bromometrische Bestimmung ist deshalb keine Ausweichmethode für Zeiten beschränkten Jodverbrauchs, sondern ist der jodometrischen Bestimmungsmethode in der Genauigkeit vollauf gleichzusetzen.

Zur jodometrischen Titration werden in einen 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben 20 *ccm* 0,1 n-Jodlösung[1]) und 25 *ccm* Salzsäure (1:1) vorgelegt; das Ableitungsrohr f der Absorptionsvorlage taucht unter die Oberfläche der Jodlösung. Unter kräftigem Schütteln des Erlenmeyerkolbens läßt man die Natriumsulfidlösung in die Jodlösung einlaufen. Zum Schluß wird die Absorptionsvorlage mit destilliertem Wasser nachgespült. Die überschüssige vorgelegte Jodlösung wird sofort mit 0,1 n-Thiosulfatlösung und Stärke als Indikator zurücktitriert, bis die Blaufärbung gerade noch nicht verschwunden ist, oder besser, man setzt einige Tropfen Thiosulfatlösung mehr zu und titriert mit derselben Bürette, mit der man 0,1 n-Jodlösung vorgelegt hatte, auf die erste Blaufärbung.

Verbrauch an 0,1 n-Jodlösung = a, Verbrauch an 0,1 n-Thiosulfatlösung = b, Einwage = c *g*; Berechnung: $\frac{(a - b) \cdot 0{,}1603}{c\ g} = \%\ S.$

Zur bromometrischen Titration werden in einem 500 *ccm*-Erlenmeyerkolben mit Schliffstöpsel 45 *ccm* 0,5 n-Bromid-Bromatlösung[2]) vorgelegt; in die noch neutrale Lösung läßt man die Natriumsulfidlösung aus der Absorptionsvorlage zulaufen. Die Absorptionsvorlage wird mit destilliertem Wasser gut gespült. Nach gutem Durchmischen werden 50 *ccm* konz. Salzsäure schnell in einem Guß zugefügt; der angefeuchtete Schliffstöpsel wird unverzüglich aufgesetzt. Die Lösung,

[1]) Die Mengenangaben beziehen sich nur auf die Analyse von Abbränden mit bis zu 10% S. Für Schwefelkiese mit höheren Schwefelgehalten muß entsprechend mehr Maßlösung vorgelegt werden. — [2]) I. M. Kolthoff, diese Ztschrft. **60**, 448, 450 (1921).

die warm geworden ist, wird jetzt unter dem Wasserstrahl wieder abgekühlt, sie kann natürlich auch in dem verschlossenen Kolben stehen bleiben, bis sie wieder Zimmertemperatur angenommen hat. Die überschüssige Bromlösung, die vollkommen klar aussieht, wenn etwa der vierfache Überschuß an Bromid-Bromatlösung vorgelegt worden war, wird jetzt mit einer 0,5 n-Lösung von arseniger Säure zurücktitriert. Wegen des hohen Dampfdruckes des Broms soll dies schnell geschehen, auch soll der Erlenmeyerkolben nur schwach geschüttelt werden. Sowie die rote Bromfarbe der Lösung verschwunden ist, wird bei verschlossenem Erlenmeyerkolben noch einmal kräftig geschüttelt, um den Bromdampf aus der überstehenden Luft zu entfernen. Dann setzt man 2 Tropfen einer 0,2%igen Indigocarminlösung als Indikator zu und titriert mit derselben Bürette, mit der 0,5 n-Bromid-Bromatlösung vorgelegt worden war, langsam, bis die Blaufärbung auf einen Tropfen Bromid-Bromatlösung in schwach Grün umschlägt. Dieser Farbumschlag ist auf einer weißen Milchglasscheibe besonders gut sichtbar. Hat man versehentlich mit Bromid-Bromatlösung übertitriert, so muß man nochmals Indikator zusetzen, weil der Indikator jeweils zerstört wird.

Verbrauch an 0,5 n-Bromid-Bromatlösung = a, Verbrauch an 0,5 n-As_2O_3-Lösung = b, Einwage = c g; Berechnung: $\frac{(a - b) \cdot 0{,}20037}{c\ g} = \%\,S.$

Der zu titrierende Schwefelwasserstoff liegt in alkalischer Lösung als Natriumsulfid ohne weitere Beimengungen vor. Es können daher auch die anderen in einem analytischen Laboratorium üblichen oder bevorzugten Bestimmungsmethoden, wie z. B. Titration mit Chloraminlösung oder Oxydation mit Perhydrol zu Sulfat und Rücktitration der überschüssig vorgelegten gemessenen Natronlauge usw. angewendet werden.

Außer in den oben angeführten Beleganalysen wurde auch noch bei einer Reihe anderer technisch wichtiger anorganischer Produkte die neue Methode mit Erfolg zur Schwefelbestimmung benutzt, z. B. bei Flugstauben, Schlacken, anorganischen Farbpigmenten, Kontakten usw.

Bei Substanzen, deren Verhalten während des Aufschlusses noch nicht bekannt ist, kann es erforderlich werden, die hier für sulfidische Erze und deren Abbrände mitgeteilten Standardverhältnisse in bezug auf Substanz-Einwage zu Kalium und Soda zu variieren[1]) oder als Bremsmittel nicht Soda, sondern andere Substanzen zu nehmen. So hat es sich z. B. als notwendig erwiesen, bei dem Farbpigment Titanweiß Standard T, das bekanntlich aus Bariumsulfat und Titandioxyd besteht,

[1]) Im Gegensatz zur Mikromethode, bei der wegen der stets kleinen Einwage die Heftigkeit der Reaktion immer in normalen Grenzen bleibt und trotzdem die Reduktionswirkung des Kaliummetalls wegen des verhältnismäßig großen Überschusses voll zur Wirkung kommt.

die Soda durch einen Zusatz von etwa 0,1 *g* metallischem Eisenpulver (schwefelfrei, p. a., Merck) zu ersetzen; das Eisenpulver übernimmt dabei offensichtlich die bremsende Wirkung der Soda, ist aber zugleich als Reduktionsmittel in der Lage, die reduzierende Wirkung des Kaliummetalls zu unterstützen. Dieses Reduktionsgemisch steht demnach in seiner Wirkung zwischen der Soda-Kaliummetallmischung und reinem Kaliummetall allein; es wird zweckmäßigerweise überall dort angewendet, wo es sich, wie im Falle der Titandioxyd-Bariumsulfatmischung, darum handelt, sehr sauerstoffreiche Verbindungen zu reduzieren.

Beleganalysen.

Bezeichnung	Einwage *g*	Verbrauchte 0,1 n-Jodlösung *ccm*	Gefunden S %	Gravimetrische Kontrolle %
a) Jodometrische Titration:*)				
1. Abbrand	0,3100	4,17	2,15	2,2
2. „	0,5213	7,07	2,17	2,2
3. „	0,3860	18,20	7,55	7,5
4. „	0,3136	11,56	5,90	5,8
5. Schwefelkies	0,1525	37,42	39,3	39,5
b) Bromometrische Titration:		Verbrauchte 0,5 n-Bromid-Bromatlsg.		
1. Abbrand	0,3250	11,98	7,38	7,2
2. „	0,3600	11,48	6,38	6,5
3. „	0,3657	13,79	7,55	7,5
4. „	0,3712	13,59	7,33	7,4
5. „	0,3238	12,03	7,44	7,5
6. „	0,3023	11,05	7,32	7,3
7. „	0,3424	9,97	5,83	5,8
8. Schwefelkies	0,1026	20,26	39,6	39,5
9. Feinkies	0,1055	24,05	45,7	45,7
10. „	0,1081	24,46	45,3	45,5
11. Kupferkies	0,1268	15,34	24,2	24,4
12. Bleiglanz	0,1377	9,30	13,5	13,5
13. Zinnober	0,1689	11,86	14,1	13,9
14. Zinkblende	0,1148	18,20	31,8	31,6
15. Sachtholit	0,1315	21,10	32,1	32,0
16. Titanweiß Std. T	0,3191	15,80	9,9	10,0
17. Schlammrückstand aus Schwefelsäurefabrik (arsen- und bleihaltig)	0,2308	12,63	11,0	11,1

*) Aus Jodersparnisgründen wurden nur wenige Beleganalysen jodometrisch durchgeführt.

Zusammenfassung.

Eine vor kurzem ausgearbeitete, universell anwendbare, mikromaßanalytische Schnellbestimmung des Schwefels in organischen und anorganischen Stoffen wird so umgestaltet, daß sie in Makroausführung in sulfidischen Erzen, deren Abbränden und anderen technisch wichtigen Produkten auch im Betriebslaboratorium durchführbar ist.

Der reduzierende Aufschluß wird, einem Vorschlag von Bürger folgend, mittels Kaliummetalls vorgenommen; dabei wird der gesamte vorhandene Schwefel, gleichgültig in welcher Bindungsart oder Oxydationsstufe er vorliegt, zu Sulfid-Schwefel reduziert. Es wurde gefunden, daß diese Reaktion durch Zusatz von z. B. Soda oder metallischem Eisenpulver zur Substanz gedämpft werden kann.

Vor der maßanalytischen Bestimmung muß der Sulfid-Schwefel zunächst von den übrigen Reaktionsprodukten des Aufschlusses getrennt werden. Dies erfolgt in einem Destillationsapparat, der die Destillation des Schwefelwasserstoffs in 5 Min. durchzuführen gestattet. Der Gesamtzeitaufwand einer Analyse beträgt 30 Min.

Antimonbestimmung.

Von

F. Halla und F. Windmaisser.

[Eingegangen am 2. Juli 1943.]

Obwohl sich eine kürzlich von dem einen von uns angegebene Methode[1]) im wesentlichen als bereits bekannt erwiesen hat[2]), dürften die mit ihr erhaltenen guten Ergebnisse die Angabe von weiteren vereinfachenden Einzelheiten rechtfertigen:

Der Sulfidniederschlag wird auf einem Jenaer Glassintertiegel 10 G/3 oder 10 G/4 gesammelt, letzterer in einen 250 *ccm*-Titrierkolben eingeführt, durch dessen weiten Hals er sich bequem schieben läßt, und so viel konz. Schwefelsäure zugesetzt, daß der Niederschlag bedeckt ist. Man erhitzt, bis — nach vollendeter Auflösung — die Flüssigkeit farblos geworden ist, verdünnt mit Wasser und titriert die heiße Lösung mit Bromat.

Wien, Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe an der Technischen Hochschule.

---

[1]) F. Halla und K. Castelliz, diese Ztschrft. **125**, 186 (1942). — [2]) H. Nissenson und A. Mittasch, Chem. Ztg. **28**, 184 (1904); vgl. auch Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., II, S. 442 (1922) und Mitt. d. Chemiker-Fachausschusses der Ges. Deutscher Metallhütten- und Bergleute, I. Teil, Ausgewählte Methoden für Schiedsanalysen, S. 94/95 (1924).

Beiträge zur Gasanalyse. I.

Gasanalyse durch Druckmessung.

Von

Z. Szabó.

[Eingegangen am 4. März 1943.]

Da die partiellen Drucke der Gase wie die partiellen Volumina den einzelnen Gasmengen proportional sind, kann eine quantitative Bestimmung der einzelnen Gas-Sorten auch durch Messung des Druckes bzw. der Druckänderung stattfinden. Das Gas wird durch eine richtig gewählte Flüssigkeit absorbiert; wenn dabei kein gasförmiges Produkt entsteht, gibt die gefundene Druckverminderung die gewünschte Gasmenge an.

Wenn der totale Druck der Gasmischung P, die Druckverminderung nach der Absorption der Komponente a P_a beträgt, so ist der prozentuale Gehalt an a $a = \frac{P_a}{P} \cdot 100$.

Zur Ausführung einer auf dieser Grundlage beruhenden Gasanalyse haben wir die folgende Einrichtung als besonders zweckmäßig festgestellt (siehe Abb. 31). Eine U-förmig gebogene Glascapillare von 1 *mm* lichter Weite und von 120 *cm* Länge wird mit Quecksilber gefüllt, so daß, wenn in beiden Schenkeln kein Druckunterschied vorhanden ist, sich das Quecksilberniveau auf 0—0 einstellt. Das obere, weiter abwärts gebogene Ende der Capillare ist mit einem Normalmantelschliff versehen, in den der Kernschliff des Analysenkolbens paßt.

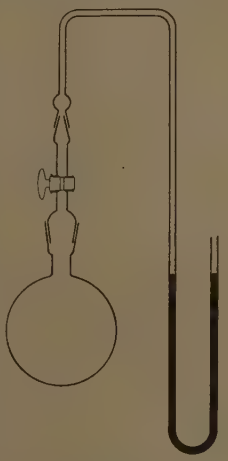


Abb. 31.

Die Messungen wurden in diesem Kolben ausgeführt, der mit einem eingeschliffenen Stöpsel mit Capillarhahn versehen ist.

Wenn der Druck im Kolben niedriger ist als der äußere, dann verschiebt sich die Quecksilbersäule, und die Differenz zwischen den beiden Niveaus, die leicht auf der mit der Manometercapillare fest verbundenen Millimeterskala abzulesen ist, gibt den Unterschied zwischen dem äußeren (Atmosphären-) Druck und dem im Kolben herrschenden Druck an.

Da bei der Absorption wäßrige Lösungen angewendet werden, muß der Kolben so vorbereitet werden, daß er mit Wasserdampf gesättigt ist. Man gibt vor dem Abpumpen einige Tropfen Wasser hinein oder saugt nicht trockene Kolben ab.

Nach unseren Erfahrungen stellt sich die Wasserdampftension im Kolben sehr schnell ein; es sind kaum 10 Min. dazu nötig, aber nur dann, wenn die Sättigung von unten erreicht wird. Dieser Fall liegt vor, wenn im Kolben früher Wasserdampf überhaupt nicht vorhanden war oder wenn die Temperatur im Kolben von einer niedrigeren auf die Meßtemperatur gestiegen ist. Das kommt häufiger vor, da das Abpumpen eines nicht trockenen Kolbens ein adiabatischer Vorgang ist. Wenn aber die Absorption oder die Reaktion zwischen den Reagenzien mit Erwärmung verbunden ist, so erreicht die Wasserdampftension den der höheren Temperatur entsprechenden Wert, der sich noch nach mehreren Stunden nicht ausgleicht. In diesem Falle ist es zweckmäßig, den Kolben um einige Grade unter die Zimmertemperatur abzukühlen und den Sättigungsgrad von unten zu erreichen.

Die Technik der Messung ist folgende:

Der Kolben wird abgepumpt und das Vakuum auf dem Manometerrohr kontrolliert (p_1). Das zu untersuchende Gas wird eingeführt und sein Druck gemessen (p_2). Mit Hilfe eines Trichters, der auch mit einem Normalschliff versehen ist, fügt man die nötigen Reagenzien hinzu. Der Kolben wird entweder beständig oder nach Bedarf umgeschüttelt und dann der Druck abgelesen (p_3). Der Endwert ist erreicht, wenn p_3 sich nicht mehr ändert; dann ist $a = \frac{p_3 - p_2}{p_1 - p_2} \cdot 100$.

Da das Kolbenvolumen viel größer ist als das des schädlichen Raumes (in der Capillare zurückgebliebene Luft usw.), verursacht auch die vier- oder fünfmal wiederholte Messung des Druckes keine Niveauverschiebung der Quecksilbersäule. Die Einführung von 50 *ccm* Flüssigkeit in einen 3 Liter-Kolben ändert den Druck um weniger als 0,5 *mm* Hg.

Wie aus den ausgeführten Analysen festzustellen war, besitzt ein derartiges, auf Druckmessung basierendes Verfahren den anderen Methoden gegenüber die folgenden Vorteile:

Die apparative Einrichtung ist sehr einfach. Das Abpumpen des Kolbens kann auch durch eine Wasserstrahlpumpe geschehen. Die Ablesung ist sehr genau, und diese Genauigkeit der Druckmessung kann durch Anwendung einer leichteren Meßflüssigkeit als Quecksilber oder durch Schiefstellung des Manometers noch gesteigert werden.

Das Gas wird im Kolben, der auch zur Probenahme dient, selbst analysiert; eine größere Zahl von Kolben macht Serienuntersuchungen möglich. Die Temperaturempfindlichkeit der Methode ist nicht größer als bei anderen Verfahren. Während einer höchstens ½ Stde. dauernden Analyse schwankt die Temperatur im Laboratorium so wenig, daß die Auswirkung innerhalb des Meßfehlers fällt.

Bei unseren Versuchen stellte sich heraus, daß manche Reagenzien unter vermindertem Druck fast selektive Absorption aufweisen. Während

eine große Zahl der das Acetylen absorbierenden Reagenzien in der Hempelschen Pipette auch das Äthylen absorbiert, gibt das auf Druckmessung basierende Verfahren auch in Anwesenheit von großen Äthylenmengen zuverlässige Resultate.

Endlich ist ein zur Zeit besonders nicht zu unterschätzender Vorteil unseres Verfahrens der, daß es nur geringe Materialmengen benötigt. Statt der bei anderen Verfahren verwendeten großen Quecksilbermenge braucht unser Verfahren vernachlässigbar wenig Quecksilber und die Menge der eingeführten Reagenzien ist auch sehr klein.

Mit diesem Verfahren haben wir die folgenden Gase untersucht: a) Acetylen, b) Äthylen, c) Sauerstoff, d) Kohlendioxyd; ferner wurde e) eine Reinheitsprüfung von Carbonaten und f) eine Gehaltsbestimmung von Wasserstoffperoxyd durchgeführt, worüber in den folgenden Mitteilungen berichtet wird.

Kolozsvár (Ungarn), Institut für anorganische und analytische Chemie an der Universität.

Beiträge zur Gasanalyse. II.

Die Bestimmung des Acetylens.

Von

Z. Szabó und I. Soos.

[Eingegangen am 4. März 1943.]

1. Einleitung.

Abgesehen von der Verbrennung liegen der Bestimmung des Acetylens folgende drei Verfahren zugrunde.

1. Die Bestimmung des aus ammoniakalischer Kupfer I-chloridlösung ausgeschiedenen Kupfercarbids, die entweder bei kleinen Acetylenmengen colorimetrisch oder bei größeren Konzentrationen gravimetrisch (als metallisches Kupfer) oder titrimetrisch (Reduktion von Eisen III-sulfat nach Bertrand) geschieht.

2. Die acidimetrische Bestimmung der Salpetersäure, die bei der Reaktion zwischen Acetylen und Silbernitrat entsteht.

3. Die Anwendung verschiedener Absorptionsflüssigkeiten und Beobachtung der Volumverminderung.

Da der Nachweis und die Bestimmung sehr kleiner Acetylenmengen mit Kupfer I-chlorid ziemlich einfach sind, beschäftigten wir uns mit der Ermittelung größerer Acetylenkonzentrationen. Dabei haben wir festgestellt, daß die Verfahren 2. und 3. den in der Praxis vorkommenden Umständen nicht immer entsprechen.

Die Methode von R. Chavastelon[1]) hat sich in Übereinstimmung mit den Literaturangaben als völlig unbrauchbar erwiesen. Wir konnten weder durch Zurückmessen des überschüssigen Silbers noch durch Titrieren der entstehenden Säure gute Resultate erzielen. Aus unseren Versuchen ging hervor, daß beim Zusammenwirken von Acetylen und Silbernitrat ein Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung entsteht und die freigewordene Säure der Acetylenmenge nicht streng proportional ist.

Für die Absorptionsmethoden wurden verschiedene Reagenzien vorgeschlagen: Alkalische Kaliumquecksilberjodidlösung, alkalische QuecksilberII-cyanidlösung, saure QuecksilberII-nitratlösung, um nur die wichtigsten Vertreter zu erwähnen.

Gemeinsamer Nachteil der alkalischen Kaliumquecksilberjodidlösung und der Quecksilbercyanidlösung ist, wie auch vom Verfasser bemerkt wird, daß Kohlendioxyd und Äthylen die Bestimmung stören. Diese beiden Gase sind oft in Acetylengemischen vorhanden.

Unsere Untersuchungen gingen von folgenden Überlegungen aus. Wir haben erstens untersucht, ob und wie das Acetylen in der Hempelschen Pipette, also mit der Analyse durch Volummessung[2]), von andern Gasen getrennt werden kann, zweitens, welche Absorptionsflüssigkeiten für das Verfahren durch Druckmessung[3]) anwendbar sind.

Das zur Bestimmung angewendete Acetylen wurde aus Calciumcarbid hergestellt. Zur Beseitigung der Verunreinigungen wurde das Gas mit verdünnter Chromschwefelsäure, QuecksilberII-chlorid + Salzsäure, KupferII-nitrat + Salpetersäure, konzentrierter Natronlauge und endlich mit Wasser gewaschen. Das Gas haben wir über gesättigter Kochsalzlösung aufbewahrt und durch Verbrennung auf Reinheit geprüft.

2. Bestimmung des Acetylens in einer Hempelschen Pipette.

Nach W. D. Treadwell und F. A. Tauber[4]) absorbiert eine 20%ige alkalische Quecksilbercyanidlösung das Acetylen in einer Hempelschen Pipette schnell und quantitativ. Die Zusammensetzung der Absorptionsflüssigkeit nach der Originalvorschrift ist: 20 *g* $Hg(CN)_2$, in 100 *ccm* 2 n-Natronlauge gelöst. Die Versuche mit reinem Acetylen sind in Tabelle I (S. 223) zusammengestellt.

Treadwell und Tauber bemerken, daß diese Lösung nur das Acetylen absorbiert. Das wird auch von Ja. T. Eiduss[5]) bestätigt. Nach seiner Mitteilung wirkt diese Absorptionsflüssigkeit nicht auf Äthylen, wenn dieses nicht länger als 3 Min. mit dem Absorbens in Berührung bleibt.

---

[1]) Compt. rend. **124**, 1364 (1897); **125**, 245 (1897); vgl. diese Ztschrft. **38**, 369 (1899). — [2]) Im folgenden als Volumverfahren bezeichnet. — [3]) Im folgenden Druckverfahren genannt. — [4]) Helv. Chimica Acta **2**, 601 (1919); vgl. auch diese Ztschrft. **84**, 23 (1931). — [5]) Betriebslaboratorium (russ.) **8**, 948 (1939); durch Chem. Zentrbl. **112**, I, 1329 (1941).

Tabelle I.

Nr.	Verwendetes Acetylen *ccm*	Absorbiertes Acetylen *ccm*	%	Mittelwert %	Reinheit des Acetylens durch Verbrennung %
1	54,50	51,10	93,76		
2	52,00	48,90	94,04	93,96	94,00
3	42,20	39,70	94,07		

Zur Absorption nötige Zeit: 2—3 Minuten.

Unsere Versuche haben etwas andere Ergebnisse erbracht. Das mit 2 n-Lauge bereitete Reagens absorbiert auch Äthylen, und zwar in 20 Min. schon 10—12%. Wenn das Reagens mit $NaNO_3$ gesättigt worden war, ging die Absorption zurück, aber nicht ganz. Wenn aber der NaOH-Gehalt erhöht wurde, dann blieb die Absorption des Äthylens völlig aus (Tabelle II).

Tabelle II.

Nr.	Verwendetes Acetylen *ccm*	Verwendetes Äthylen *ccm*	Absorbiertes Acetylen *ccm*	%	Mittelwert %	Reinheit des Acetylens durch Verbrennung %
1	36,00	40,20	35,60	98,89		
2	38,05	27,85	37,60	98,82	98,93	98,82
3	20,10	55,20	19,90	99,00		
4	5,05	44,30	5,00	99,01		

Zur Absorption nötige Zeit: 4—5 Minuten.

Die Zusammensetzung der Absorptionsflüssigkeit ist: $Hg(CN)_2$ . . . . 40 *g*
NaOH . . . . 66 „
Gesamtvolumen 300 *ccm*.

Das Acetylen kann auch mit saurer QuecksilberII-nitratlösung bestimmt werden. Die Zusammensetzung des Reagenses ist: 20 *g* $Hg(NO_3)_2$ in 100 *ccm* 2 n-Salpetersäure gelöst. Die mit diesem Absorbens erhaltenen Resultate sind in Tabelle III zusammengefaßt.

Tabelle III.

Nr.	Verwendetes Acetylen *ccm*	Absorbiertes Acetylen *ccm*	%	Mittelwert %	Dasselbe Acetylen mit Silbernitrat bestimmt %
1	39,50	37,30	94,43		
2	61,30	58,00	94,61	94,45	94,47
3	56,20	53,05	94,39		

Zur Absorption nötige Zeit: 2—3 Minuten.

Da jedoch die saure Quecksilbernitratlösung auch Äthylen absorbiert (siehe weiter unten), ist die Anwendbarkeit dieses Reagenses sehr beschränkt.

Von beschränkter Bedeutung ist auch das Verfahren von P. Lebeau und A. Damiens[1]). Ihr Reagens hat folgende Zusammensetzung: 30 *g* KJ und 25 *g* HgJ_2 werden in 100 *ccm* Wasser gelöst, sodann wird ein kleines Stück KOH hinzugefügt. Mit dieser Lösung gibt das Acetylen eine weiße Fällung und die Absorption ist in der Hempelschen Pipette rasch und quantitativ. Die Ergebnisse enthält die Tabelle IV.

Tabelle IV.

Nr.	Verwendetes Acetylen *ccm*	Absorbiertes Acetylen *ccm*	%	Mittelwert %	Reinheit des Acetylens durch Verbrennung %
1	22,40	20,50	91,52		
2	28,00	25,70	91,80	91,60	91,50
3	31,10	28,45	91,48		

Dieses Reagens absorbiert aber auch Äthylen, deshalb kann diese Lösung zur Trennung von Acetylen-Äthylen-Kohlendioxyd-Mischungen auch dann nicht benutzt werden, wenn das Kohlendioxyd vorher durch Lauge entfernt worden ist. Kohlenoxyd wird von der Lösung von Lebeau-Damiens nicht angegriffen.

Die von Chavastelon vorgeschlagene Silbernitratlösung reagiert in der Hempelschen Pipette sehr leicht mit Acetylen. Wir haben, statt die Säure zu messen, die Volumverminderung beobachtet. Die Anwendung einer 10%igen Lösung ist sehr bequem und zweckmäßig, da die Absorption sehr schnell und quantitativ erfolgt (Tabelle V).

Tabelle V.

Nr.	Verwendetes Acetylen *ccm*	Absorbiertes Acetylen *ccm*	%	Mittelwert %	Reinheit des Acetylens durch Verbrennung %
1	31,40	28,40	91,40		
2	38,30	35,30	91,74		
3	42,20	38,60	91,47	91,44	91,50
4	37,85	34,45	91,14		

Ein Nachteil dieser Lösung ist, daß auch das Äthylen und teilweise auch das Kohlenoxyd absorbiert werden (Tabelle VI, S. 225).

[1]) Compt. rend. **156**, 557 (1913); vgl. diese Ztschrft. **54**, 508 (1915).

Tabelle VI.

Nr.	Verwendetes Äthylen *ccm*	Absorbiertes Äthylen *ccm*	%	Mittelwert %	Reinheit des Äthylens, durch rauchende Schwefelsäure bestimmt %
1	53,20	45,20	84,96		
2	29,80	25,30	84,90	84,99	85,08
3	30,20	25,70	85,10		

Eine gute Trennung des Acetylens von Äthylen kann mittels des auf Druckmessung beruhenden Verfahrens stattfinden.

3. Bestimmung des Acetylens durch Druckmessung.

Unser zweites Ziel war die Bestimmung des Acetylens mit dem Druckverfahren. Das Wesen des Verfahrens wurde in der vorangehenden Mitteilung[1]) beschrieben.

Mit den bei dem Volumverfahren angewendeten Lösungen haben wir die folgende Erfahrungen beim Druckverfahren erhalten:

Die Lösung von Lebeau-Damiens kann bei dem Druckverfahren nicht benutzt werden. Das Absorbens trübt sich zwar in Berührung mit Acetylen, die Absorption ist aber so gering, daß eine Druckverminderung nicht zu beobachten ist.

Die alkalische $Hg(CN)_2$-Lösung von Treadwell und Tauber — nach der Originalvorschrift bereitet — zeigt zwar Absorption, die Werte streuen jedoch und sind immer zu niedrig. Unsere 40%ige $Hg(CN)_2$-Lösung liefert zuverlässigere Resultate.

Bei der Reaktion entsteht eine weiße käsige Fällung, die die Gefäßwand ganz bedeckt. Das Ende der Reaktion wird durch das Ausflocken des Niederschlages nach 15—20 Min. angezeigt.

Dieses Reagens ermöglicht die Bestimmung von Acetylen auch in Gegenwart von Äthylen. Die Versuche sind in den Tabellen VII und VIII zusammengestellt.

Tabelle VII.

Nr.	Verwendetes Acetylen *mm**)	Absorbiertes Acetylen *mm**)	%	Mittelwert %	Reinheit des Acetylens durch Verbrennung %
			I		
1	72,75	68,75	94,50		
2	62,25	59,25	95,18		
3	61,25	58,00	94,69	94,81	94,40
4	63,25	60,00	94,86		

Fortsetzung auf S. 226.

*) Manometerablesung.

[1]) Diese Ztschrft. **126**, 219 (1943).

Tabelle VII (Fortsetzung).

Nr.	Verwendetes Acetylen *mm**)	Absorbiertes Acetylen *mm**)	%	Mittelwert %	Reinheit des Acetylens durch Verbrennung %
			II		
1	55,50	53,25	95,95		
2	41,75	39,75	95,21		
3	88,50	84,75	95,77	95,70	96,02
4	96,25	92,75	96,36		
5	80,25	76,50	95,53		
6	62,50	59,75	95,60		

*) Manometerablesung.

Tabelle VIII.

Nr.	Verwendetes Äthylen *mm*	Verwendetes Acetylen *mm*	Absorbiertes Acetylen *mm*	%	Mittelwert %	Reinheit des Acetylens durch Verbrennung %
1	80,00	47,50	44,75	94,11		
2	54,50	94,00	89,75	95,48		
3	57,75	99,00	94,00	94,95	95,04	95,10
4	66,75	103,75	98,75	95,18		
5	113,00	39,25	37,25	94,90		
6	122,25	57,25	54,75	95,63		

Die saure QuecksilberII-nitratlösung in der bei der Prüfung des Volumverfahrens angewendeten Konzentration absorbiert nicht quantitativ, wenn sie beim Druckverfahren angewendet wird. Mit 40%iger Lösung sind die Ergebnisse genau. Die Absorption dauert etwa 20—30 Minuten (Tabelle IX).

Tabelle IX.

Nr.	Verwendetes Acetylen *mm*	Absorbiertes Acetylen *mm*	%	Mittelwert %	Reinheit des Acetylens durch Verbrennung %
1	92,75	88,75	95,69		
2	61,00	59,00	96,72		
3	71,25	68,25	95,79		
4	85,75	82,00	95,63		
5	52,50	50,50	96,19	95,60	96,02
6	92,25	88,25	95,66		
7	71,50	68,00	95,11		
8	30,50	29,00	95,09		
9	71,75	68,25	95,12		
10	84,75	81,00	95,58		

Die bisher diskutierten Methoden sind nur unter gewissen Beschränkungen anwendbar. Das Ziel unserer Versuche war die Ausarbeitung eines allgemein verwendbaren Verfahrens, das die Bestimmung des Acetylens durch Druckmessung neben allen wichtigen in Frage kommenden Gasen ermöglicht. Die Reaktion zwischen Silbernitrat und Acetylen hat die Möglichkeit dazu gegeben.

Eine 40%ige Silbernitratlösung absorbiert, im Druckverfahren angewendet, nur das Acetylen; Äthylen, Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd stören nicht. Die Mengen an Gas und Absorbens sind so zu wählen,

Tabelle X.

Nr.	Verwendetes Acetylen *mm*	Absorbiertes Acetylen *mm*	%	Mittelwert %	Reinheit des Acetylens durch Verbrennung %
			I		
1	34,00	31,00	91,00		
2	74,00	68,50	91,50		
3	56,00	51,00	91,00		
4	40,00	36,50	91,30		
5	60,50	55,50	91,71	91,26	91,20
6	80,50	73,50	91,24		
7	45,00	41,00	91,00		
8	69,50	63,50	91,36		
			II		
1	176,50	169,50	96,03		
2	155,00	148,00	95,48		
3	181,50	174,00	95,87	95,81	95,56
4	133,50	128,00	95,88		
			III		
1	93,50	91,00	97,32		
2	102,00	99,00	97,06	97,18	96,15
3	88,00	85,50	97,16		
			IV		
1	101,50	100,50	99,01		
2	51,00	50,50	99,02		
3	69,50	69,00	99,28	99,09	98,57
4	107,50	106,50	99,07		
			V		
1	66,50	62,00	93,23		
2	76,50	71,50	93,46	93,27	93,00
3	102,00	95,00	93,14		

daß nach der Reaktion wenigstens noch 5—10 *ccm* Silberlösung übrig bleiben.

Das Reagens gibt im Kolben sofort eine weiße, käsige Fällung, die nach 20—25 Min. gerinnt, wodurch dann das Ende der Reaktion angezeigt wird. Ein lebhaftes Umschütteln des Kolbens beschleunigt die Absorption. Die wirksame Oberfläche der dicken Silbernitratlösung kann durch Anwendung von Glasperlen vergrößert werden.

Die Versuche haben wir mit reinem und mit verdünntem Acetylen ausgeführt. Zur Verdünnung dienten Luft, Erdgas, Äthylen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen X (S. 227) und XI zusammengestellt.

Tabelle XI.

a) Verdünnung durch Luft.

Nr.	Verwendete Luft *mm*	Verwendetes Acetylen *mm*	Absorbiertes Acetylen *mm*	%	Mittelwert %	Reinheit des Acetylens durch Verbrennung %
			I			
1	141,00	69,50	64,50	92,81		
2	126,00	76,50	70,50	92,16	92,46	91,40
3	160,00	65,50	60,50	92,38		
4	350,00	100,00	92,50	92,50		
			II			
1	180,00	114,50	111,00	96,94		
2	208,00	199,50	192,50	96,49	96,74	96,15
3	244,50	85,50	82,00	95,90		
			III			
1	184,00	67,50	63,00	93,38		
2	166,00	86,00	80,50	93,60	93,50	93,00
3	198,00	70,50	66,00	93,61		

b) Verdünnung durch Erdgas.

Nr.	Verwendetes Erdgas *mm*	Verwendetes Acetylen *mm*	Absorbiertes Acetylen *mm*	%	Mittelwert %	Reinheit des Acetylens durch Verbrennung %
			I			
1	172,00	197,00	189,00	95,94		
2	136,00	150,50	144,50	96,01	96,60	95,56
3	342,50	87,00	84,00	96,55		
4	261,00	96,50	93,50	96,89		

Nr.	Verwendetes Erdgas mm	Verwendetes Acetylen mm	Absorbiertes Acetylen mm	%	Mittelwert %	Reinheit des Acetylens durch Verbrennung %
			II			
1	168,50	111,50	108,00	96,86		
2	246,50	181,00	174,00	96,13	96,56	96,15
3	196,50	121,00	117,00	96,70		
			III			
1	338,50	208,00	193,00	92,79		
2	405,00	184,00	169,00	91,85		
3	459,00	110,00	101,50	92,27	92,70	92,00
4	247,00	104,50	97,00	92,82		
5	114,50	90,00	83,50	92,78		
6	114,00	84,50	77,50	91,71		

c) Verdünnung durch Kohlenoxyd.

Nr.	Verwendetes Kohlenoxyd mm	Verwendetes Acetylen mm	Absorbiertes Acetylen mm	%	Mittelwert %	Reinheit des Acetylens durch Verbrennung %
1	170,00	90,00	82,00	91,11		
2	152,00	59,50	54,50	91,60		
3	111,50	82,00	75,00	91,46		
4	79,50	87,50	80,00	91,42	91,38	91,00
5	188,00	79,50	72,50	91,20		
6	125,00	58,00	53,00	91,38		
7	93,50	53,50	49,00	91,59		
8	45,50	57,50	52,50	91,30		

d) Verdünnung durch Äthylen.

Nr.	Verwendetes Äthylen mm	Verwendetes Acetylen mm	Absorbiertes Acetylen mm	%	Mittelwert %	Reinheit des Acetylens durch Verbrennung %
1	146,00	64,50	60,50	93,80		
2	149,50	96,00	89,50	93,23		
3	93,50	65,50	61,50	93,89		
4	98,00	84,00	78,50	93,33	93,53	93,00
5	162,00	77,50	72,50	93,55		
6	172,50	103,00	96,00	93,20		
7	143,00	63,50	59,50	93,70		

Wie die angeführten Zahlen beweisen, ist die Bestimmung mit Druckmessung sowohl bei reinem Acetylen als auch bei Acetylen in Anwesenheit von Luft, Erdgas, Kohlenoxyd, Äthylen möglich. Der größte Fehler beträgt $\pm 1\%$.

4. Zusammenfassung.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen zur Bestimmung von Acetylen können wie folgt zusammengefaßt werden:

Wenn CO_2 nicht zugegen ist, wendet man beim Verfahren der Volummessung die alkalische QuecksilberII-cyanidlösung in einer Konzentration von 40% an. In diesem Fall stört das Äthylen nicht. In Gegenwart von CO_2 wird 10%ige Silbernitratlösung angewendet.

In Abwesenheit von CO_2 wird bei der Methode der Druckmessung das Acetylen durch alkalische 40%ige QuecksilberII-cyanidlösung absorbiert, wenn das Äthylen nicht stört. Wenn CO_2 und C_2H_2 gleichzeitig zugegen sind, wird 40%ige Silbernitratlösung angewendet.

Kolozsvár (Ungarn), Institut für anorganische und analytische Chemie an der Universität.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

R. Fresenius. O. Fuchs. Edith Kroupa.

Literatur. E. G. Steinke, Anleitung und Protokollbuch für ein kleines physikalisches Praktikum. VII, 276 Seiten mit 132 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1943. Preis geb. RM. 11.—.

Wie der Titel besagt, ist das vorliegende Buch gedacht als Anleitung und als Protokollbuch für ein kleines physikalisches Praktikum. Im ersten Teil sind die Aufgaben der Mechanik und der Wärmelehre entnommen, im zweiten Teil der Elektrizität und der Optik. In 26 Abschnitten, die sich auf die beiden Teile gleichmäßig verteilen, wird der Stoff für je ein Praktikum von zwei Stunden in Form von einer oder mehreren Aufgaben in klarer verständlicher Weise abgehandelt, wobei mit den einfachsten Dingen (Benutzung des Rechenschiebers, der Schublehre, der Schraubenlehre) angefangen und dann allmählich zu schwierigeren Versuchen übergegangen wird. Die geschickte Auswahl der Aufgaben verdient besonders hervorgehoben zu werden. Durch die Meßtabellen sollen die Studierenden angehalten werden, über jeden Versuch richtig Protokoll zu führen. Auch graphische Darstellungen sollen angefertigt werden. Das Buch ist nicht für angehende Physiker bestimmt, sondern für Studierende anderer Naturwissenschaften und für angehende Mediziner. Diesem Benutzerkreis kann das kleine physikalische Praktikum warm empfohlen werden.

Paul Nylén und Nils Wigren. Einführung in die Stöchiometrie. Mit Aufgaben und Lösungen. Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage. X, 187 Seiten. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1943. Peis RM 6.—.

Daß die erste Auflage dieses Buches[1]) eine gute Aufnahme gefunden hat, kann man daraus ersehen, daß schon jetzt eine neue Auflage hat erscheinen können. Diese ist durch neue Fragestellungen und Aufgaben wesentlich erweitert worden. Im Vorwort weisen die Verfasser darauf hin, daß die Studierenden keineswegs alle Aufgaben durchrechnen sollen, daß vielmehr die große Anzahl von Aufgaben den Dozenten und Assistenten zur Auswahl für den Unterricht willkommen sein wird. R. Fresenius.

Eingehende Untersuchungen über die Genauigkeit von Mikrowägungen werden von Mary Corner und H. Hunter[2]) ausgeführt. Auf Grund von Vergleichsmessungen mit acht Mikrowaagen verschiedener Bauart kommen die Verfasser zu dem Ergebnis, daß der wahrscheinliche Fehler jeder Wägung selbst bei bester Übung mindestens 3 γ beträgt. Als Fehlerquellen kommen stets in Betracht:

1. Ungenaues Ablesen der Schwingungen nach dem Lösen der Waagenarretierung;

2. die mehr oder weniger wechselnde Art des Aufsetzens der Achatschneide des Waagebalkens auf die ebene Unterlage;

3. die mehr oder weniger wechselnde Art des Aufsetzens des Reiters auf den Waagebalken.

Während der erste Fehler kaum ins Gewicht fällt, wird die Genauigkeit der Wägung durch den letzten jedoch wesentlich beeinflußt. O. Fuchs.

Mikrochemische Apparate. Über ein einfaches photoelektriches Mikrodensitometer, das im wesentlichen aus einer Lichtquelle, einem Mikroskopstativ und einer Photozelle besteht, wird von M. Spiegel-Adolf und R. H. Peckham[3]) berichtet. Damit ist eine Bestimmung der Nullpunktskoordinaten sowie der Durchmesser der einzelnen Beugungsringe in Röntgenstrahlenbeugungsbildern mit einer Genauigkeit von 2% möglich und ihre relativen Lichtdurchlässigkeiten können demnach graphisch dargestellt werden. Das Bedürfnis nach einer Übersetzung von Beugungsbildern in Zahlenwerte hatte sich anläßlich der Untersuchung von Aminosäuren und Proteinen ergeben.

Ein neues Mikropyknometer für die Bestimmung der Dichte schwerer fester Körper wird von H. Winchell[4]) beschrieben. Der Apparat besteht aus Quarzglas und hat ein Volumen von 0,1319 *ccm*. Die Dichtebestimmung ist an 0,03—0,04 *ccm* der pulverisierten Substanz (D 4,0—7,5) mit einer Genauigkeit von etwa 1% durchführbar, wobei als

[1]) Vgl. diese Ztschrft. **122**, 420 (1941). — [2]) Analyst **66**, 149 (1941). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 182 (1940); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 667 (1940). — [4]) Americ. Mineralogist **23**, 805 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 1006 (1939).

Füllflüssigkeit Toluol verwendet wird. Die Wägungen können auf einer gewöhnlichen Waage ausgeführt werden.

Ein Mikrorefraktometer einfacher Bauart wurde von A. E. Edwards und C. E. Otto[1]) konstruiert. Zum Unterschied von dem Apparat nach E. E. Jelley[2]) ist die Konstruktion mit den einfachsten, wohl in jedem Laboratorium vorhandenen Mitteln herzustellen. Die Anordnung besteht darin, daß ein mit monochromatischem Licht erleuchteter Spalt durch ein überaus einfaches Flüssigkeitsprisma, das sich zwischen dem Auge und einer entsprechenden Blende befindet, beobachtet wird. Das virtuelle Bild erscheint dann auf einer geeichten Skala und ermöglicht so bereits die Ablesung des Brechungsindex der zu untersuchenden Flüssigkeit. Zur Herstellung des Flüssigkeitsprismas, das die Möglichkeit bietet, mit 0,01 *ccm* Material zu arbeiten, schleift man fehlerfreie, mit Schellack zu einem Block zusammengekittete Deckgläschen mittels einer Holzfassung an einer Kante auf etwa 45^0 zu und poliert anschließend tadellos. Nach Auseinandernehmen der Gläschen (Einlegen in Methylalkohol für 48 Stdn.), Wahl eines einwandfreien Stückes, genauester Kontrolle bezüglich des Winkels und Aufstellung einer Skala (wie unten beschrieben) mit Hilfe dieses Gläschens wird es senkrecht zur angeschliffenen Kante in drei Streifen zerschnitten (Materialersparnis und Reserve bei Bruch). Beim Auflegen (mit dem stumpfen Winkel) auf einen Objektträger ergibt sich an der abgeschliffenen Kante ein Hohlraum, in den der Flüssigkeitstropfen eingesetzt wird, der gleichzeitig das Deckgläschen an seinem Platz fixiert. Das Einstellen des Objektträgers in der erforderlichen Lage erfolgt mit Hilfe von Stativklammern. Der Rahmen der Anordnung besteht aus lackiertem Bandeisen (5:0,63 *cm*).

Die Herstellung der Skaleneinteilung erfolgte auf Grund der gültigen, im Original genau erörterten Beziehungen zwischen Winkeln und Brechungsindex bzw. Abstand des virtuellen Bildes vom Spalt und Distanz des Spalts vom Prisma nach Feststellung des Brechungsindex des Deckgläschens. Durch Vergleich mit einem daneben aufgestellten Pulfrichrefraktometer wurden zu diesem Zweck unter Verwendung von vier Flüssigkeiten mit sehr verschiedenem Brechungsindex Werte für den jeweils genau vermessenen Ort des virtuellen Spaltbildes auf einem an Stelle der Skala eingesetzten Kartonstreifen ermittelt, wodurch sich Temperaturbeobachtungen erübrigen. Die vier daraus errechneten Größen für den Brechungsindex des Deckgläschens wurden gemittelt (Abweichungen vom Mittelwert wenig über 0,1%), und mit Hilfe dieses Wertes wurde durch Einsetzen in die gültigen Gleichungen eine Skaleneinteilung für Indexwerte zwischen 1,330—1,850 mit Abständen in der Indexgröße von je 0,01 hergestellt. Die Übereinstimmung mit den Werten eines Pulfrichrefraktometers lag innerhalb von 0,3%. Ein Arbeiten bei erhöhter oder genau festgelegter Temperatur wird nach E. E. Jelley[2]) durch Einbauen eines mit fließendem Wasser gespeisten Heizkörpers in den Rahmen hinter dem Prisma ermöglicht. Edith Kroupa.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 225 (1938). — [2]) Journ. Roy. Microscop. Soc. **54**, 234 (1934).

Elektrolytisch hergestellte Silberwolle bei Füllung von Mikro-Verbrennungsrohren wird von W. MacNevin[1]) vorgeschlagen. Da die für die Preglsche Universalfüllung allgemein übliche Verwendung von feinem Silberdraht in lockeren Rollen oder Pfropfen bei der erforderlichen dichten und gleichmäßigen Beschickung einige Schwierigkeiten verursacht und Draht außerdem nicht das günstigste Verhältnis von Oberfläche zu Gewicht aufweist [A. Elek[2]) hatte aus diesem Grunde schon Röllchen aus feinem Silberdrahtnetz eingeführt], wird als Ersatz elektrolytisch abgeschiedenes Silber in 3—8 *mm* langen Kryställchen von 0,005—0,05 *mm* Durchmesser empfohlen. Die elektrolytische Abscheidung erfolgt nach einer zur Silberreinigung gangbaren Methode unter Einhaltung der für die gewünschte Krystallbildung erforderlichen Stromverhältnisse. Man erhält das Silber auf diese Weise in dicht verfilzten Büscheln, die sich mittels einer Pinzette leicht handhaben lassen und eine homogene Füllung des Verbrennungsrohres erleichtern. Auch wird das übliche Ausglühen im Wasserstoff- und Sauerstoffstrom entbehrlich, was eine Zeitersparnis bedeutet. Statt 4—5 *g* Silber in Drahtform sind hier nur 2—3 *g* erforderlich, die infolge der großen Oberfläche oft noch die übrige Rohrfüllung überdauern, so daß die Anwendung des Metalls in dieser Form recht vorteilhaft erscheint. Edith Kroupa.

Über den Absorptionsmechanismus von Stickoxyden an Bleidioxyd bei Mikroverbrennungen wird von W. R. Kirner[3]) berichtet, der im Zusammenhang mit seiner direkten gasometrischen Mikro-Sauerstoffbestimmung in stickstoffhaltigen organischen Verbindungen[4]) eine diesbezügliche quantitative Untersuchung auszuführen gezwungen war, da die vorhandene Literatur weder über die Art der auftretenden Stickoxyde ein deutliches Bild gibt, noch deren Verhalten gegen Bleidioxyd klarstellt. Die Versuche wurden mit Stickoxyd im Stickstoff- und Sauerstoffstrom ausgeführt. Verwendet wurde eine der Preglschen Verbrennungsapparatur zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung entsprechende Anordnung, wobei das Verbrennungsrohr aber zur Erreichung einer möglichst hohen Strömungsgeschwindigkeit am Ende einen 8 *cm* langen und 0,1 *mm* weiten capillaren Ansatz erhielt. Daran schloß sich ein gewogenes, mit Bleidioxyd beschicktes Absorptionsröhrchen, das während der Bestimmung durch einen Aluminiumheizblock auf 185° gehalten wurde. Den Gasstrom regulierte man auf 3—3,5 *ccm*/Min. ein. Bei Verwendung von Stickstoff waren Druckregler und Blasenzähler zwecks Entfernung von Sauerstoffspuren mit einer Mischung von Natrium-β-anthrachinonsulfonat und Natriumhyposulfit beschickt, und auch das Füllen des Stickstoffgasometers erfolgte unter Waschen des Gases mit der genannten Mischung. Bei Anwendung von Sauerstoff wurde der Druckregler mit verdünnter und der Blasenzähler mit 40%iger Kalilauge gefüllt. Der Gasstrom gelangte vom Blasenzähler über ein U-Rohr mit Ascarit und Phos-

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 341 (1938). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 51 (1938); vgl. diese Ztschrft. **126**, 79 (1943). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 342 (1938). — [4]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **7**, 366 (1935); vgl. diese Ztschrft. **110**, 295, 296 (1937).

phorpentoxyd-Bimsstein in den Seitenarm des Verbrennungsrohres, das lediglich mit einem 40%igen Palladiumasbest-Katalysator (Silber wurde wegen seiner angeblichen Reduktionswirkung auf Stickstoffoxyde nicht angewendet) beschickt war. Das für die Versuche erforderliche Stickoxyd (NO) wurde nach F. Emich[1]) hergestellt und war absolut farblos.

Nach Feststellung des Anfangsgewichtes des Bleidioxydröhrchens durch 45 Min. langes Erhitzen (bei gleichfalls geheiztem Verbrennungsrohr) und 10 Min. langes Abkühlen im Stickstoffstrom und Wägung wurde der Absorptionsversuch durchgeführt, indem man aus einer in die große Öffnung des Verbrennungsrohres eingesetzten Gaspipette (Inhalt 2,003 *ccm*) unter ständigem Durchleiten des Gasstromes das Stickoxyd in 10—15 Min. in das Verbrennungsrohr einströmen ließ (quecksilbergefülltes Niveaugefäß). Man leitete dann zur quantitativen Überführung des Stickoxyds weiter Stickstoff durch die Verbrennungsapparatur (im ganzen 45 Min. lang), ließ nach Entfernen des Aluminiumblockes 10 Min. im Gasstrom abkühlen (in den 55 Min. strömten 150—175 *ccm* Gas durch das Absorptionsröhrchen) und wog wie zuvor. Anschließend wiederholte man den Versuch auf genau gleiche Weise usw.

Das Ergebnis dieser Versuche im Stickstoffstrom und anschließend solcher mit ungeheiztem Verbrennungsrohr war eine auffallende Steigerung des absorbierten Prozentsatzes an Stickoxyd im Laufe der an einem Tage ausgeführten Serie, und zwar von 1,02% bis zu einem nach 10 Versuchen annähernd konstanten Maximalwert von etwa 64—65%, was durch Ermüdung des Katalysators zu erklären ist, der anfangs das Stickoxyd zerlegt, schließlich aber unzersetzt passieren läßt. Zur Klärung des Fehlbetrages bezüglich der Absorption (die Zunahme des Absorptionsröhrchens entspricht ja nie dem angewendeten Stickoxyd) wird ein Reaktionsschema von J. Lindner[2]) herangezogen, mit dessen Hilfe der Verfasser den Vorgang wie folgt festlegt: $2\,NO + 2\,PbO_2 \longrightarrow Pb(NO_2)_2.PbO + \frac{1}{2}O_2$. Wenn man eine nicht ganz quantitative Absorption des Stickoxyds, die ja auf Grund qualitativer Versuche bei der gegebenen Anordnung möglich wäre, in Rechnung setzt, kann man die Ergebnisse mit obiger Gleichung im Einklang finden.

Beim Arbeiten im Sauerstoffstrom, was den weit interessanteren Fall in bezug auf den üblichen Verbrennungsvorgang darstellt, wurde analog verfahren, wobei die roten Dämpfe bei Vereinigung der beiden Gase deutlich sichtbar waren. Das Bleidioxyd-Absorptionsröhrchen wurde dazu selbstverständlich im Sauerstoffstrom vorbehandelt. Im Gegensatz zu den früheren Ergebnissen mit Stickoxyd im Stickstoffstrom wurden hier sofort Gewichtszunahmen gleicher Größenordnung wie am Schluß erhalten, die sich, bezogen auf das angewendete Stickoxyd, hauptsächlich zwischen 83 und 86% hielten (einschließlich eines Versuches mit kaltem Verbrennungsrohr). Während das Wasser der Mariotteschen Flasche nach Abschluß der Versuchsserien nur Spuren von Stickstoffoxyden enthielt,

[1]) Monatsh. f. Chem. **13**, 73 (1892). — [2]) Ber. Deutsch. Chem. Ges. **59**, 2561 (1926).

zeigte der Inhalt des Phosphorpentoxyd-Bimsstein enthaltenden Schutzrohres nach Lösen in Wasser starke Reaktion mit Diphenylamin-Schwefelsäure.

Als befriedigende Erklärung der Verhältnisse bei Anwesenheit von Sauerstoff werden schließlich folgende Gleichungen angegeben:
$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$; $2\,NO_2 + 2\,PbO_2 \longrightarrow Pb(NO_3)_2.PbO + \frac{1}{2}O_2$.
Die Gewichtszunahme des Bleidioxydrohres müßte danach etwa 85% betragen, was den Verhältnissen annähernd gerecht wird.

Zur Untersuchung der Reaktionsprodukte wurde das Bleidioxyd nach Abschluß der Versuche aus dem Absorptionsröhrchen entfernt und dreimal mit je 75 *ccm* 33%igem Alkohol extrahiert. Nach Filtrieren und Eindunsten zur Trockne bei Raumtemperatur unter Aufblasen gefilterter Luft ergab sich ein praktisch weißer Krystallrückstand mit einem Gesamtgewicht (273 *mg*), das annähernd mit dem Gewichtszuwachs des Absorptionsröhrchens übereinstimmt, wenn man als schließlich erfaßbares Endprodukt der Stickoxydversuche im Stickstoffstrom Bleinitrat und nicht Nitrit voraussetzt. Sicher verändert sich die extrahierte Substanz während des Eindunstens der Lösung, da der Rückstand im ursprünglichen Lösungsmittel und in dest. Wasser unlöslich wird. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure wurden in der Wärme bloß wenige Tropfen 0,1 n-Kaliumpermanganatlösung verbraucht, so daß nur Spuren Nitrit vorhanden sein konnten. Natürlich ist eine Umwandlung des zunächst bei den Stickoxydversuchen gebildeten Nitrits bei der später ausgeführten Stickoxyd-Sauerstoff-Serie zu Nitrat durchaus möglich, abgesehen von der Oxydationsmöglichkeit während des Eindunstens des Extraktes, welcher Vorgang ja auch offenbar zur Bildung basischen Nitrats führte.

Edith Kroupa.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

A. Eichler. O. Fuchs.

Eisen, Stahl und Ferrolegierungen. Zur Siliciumbestimmung in Eisen, Stahl und Ferrolegierungen liegen einige weitere Versuche zur Ausarbeitung brauchbarer Schnellmethoden vor. A. G. Bogdantschenko[1]) schließt zur Schnellbestimmung von Silicium in Ferrosilicium 0,5 *g* der Probe mit Natriumsuperoxyd auf, säuert die wäßrige Lösung der Schmelze in einem Becherglas mit im Verhältnis von 1:1 verdünnter Schwefelsäure an und raucht mit konz. Schwefelsäure ab. Nach dem Erkalten wird mit Wasser und Salzsäure aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird ebenfalls noch einmal abgeraucht und in gleicher Weise aufgenommen.

S. N. Schkotowa[2]) geht zur Schnellbestimmung von Silicium und Phosphor in Gußeisen folgendermaßen vor: Von grauem Guß-

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 731 (1938); durch Chem. Zentrbl. **110**, I, 2256 (1939). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **8**, 213 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 1907 (1940).

eisen werden 1—2 *g* in 20—30 *ccm* 64%iger Salpetersäure (D 1,4) und 4 *ccm* rauchender Salzsäure (D 1,19) unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wird auf 6—7 *ccm* eingedampft, mit 15 *ccm* Salpetersäure (D 1,4) versetzt und wieder auf 6—7 *ccm* eingedampft. Dann wird die Lösung mit 10 *ccm* im Verhältnis von 1:1 mit Wasser verdünnter Salpetersäure versetzt und zum Sieden erhitzt, worauf 15 *ccm* einer 0,1%igen, 50—60° warmen Gelatinelösung zugegeben werden. Nach 3—5 Min. langem Stehenlassen in der Wärme wird filtriert.

Zur Bestimmung des Phosphors wird das zum Sieden erhitzte Filtrat durch Zugabe von 4—5 *ccm* 5%iger Kaliumpermanganatlösung oxydiert und 10—12 Min. im Sieden gehalten. Der entstandene Niederschlag wird durch Zugabe von Natriumnitrit in Lösung gebracht. Dann wird die Lösung mit 20 *ccm* 50%iger Ammoniumnitratlösung versetzt, auf 60—65° abgekühlt und die Phosphorsäure bei dieser Temperatur mit Ammoniummolybdatlösung gefällt.

Weißes Gußeisen soll in 12,5 *ccm* 64%iger Salpetersäure und 12,5 *ccm* rauchender Salzsäure gelöst werden; im übrigen wird mit dieser Lösung in gleicher Weise verfahren wie bei grauem Gußeisen mit dem einzigen Unterschied, daß die Lösung nach der Zugabe der Gelatine zum Sieden erhitzt wird, nachdem sie einige Minuten gestanden hat, und noch siedend heiß filtriert wird.

Zur Siliciumbestimmung in Ferrowolfram macht M. Sekino[1]) einige Bemerkungen. Danach soll die Veraschung des Kieselsäure-Wolframsäure-Niederschlages bei 800° erfolgen; die gleiche Temperatur soll auch beim Glühen des mit Flußsäure-Schwefelsäure abgerauchten Niederschlages eingehalten werden. Bei diesem Abrauchen können Fehler dadurch entstehen, daß zu wenig Schwefelsäure verwendet wird. Als Einwage wird eine Menge von 0,5 *g* empfohlen.

Silicate und Silicide bestimmt N. W. Udowenko[2]) in Stahl nach folgender Arbeitsweise: 2 *g* Metallspäne werden in 50 *ccm* Salzsäure (D 1,12) bei 30° gelöst, die Lösung wird mit 0,2 *g* Kaliumchlorat oxydiert und 1 Stde. bei 30° stehen gelassen. Nachdem die Lösung anschließend kurz zum Sieden erhitzt worden ist, wird sie abgekühlt und filtriert. Der Kieselsäureniederschlag wird erst mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit Wasser und, nach Auswaschen der Säure, mit 3%iger Sodalösung ausgewaschen. Nachdem auch das Natriumcarbonat mit heißem Wasser ausgewaschen worden ist, wird der Niederschlag verascht, geglüht und gewogen. Seine Menge entspricht dem als Silicat vorliegenden Silicium. Zur Bestimmung des als Silicid vorhandenen Siliciums wird das Filtrat vom Silicat-Kieselsäure-Niederschlag zur Trockene verdampft und der Rückstand 1 Stde. bei 150° ausgetrocknet. Nach dem Erkalten wird er mit etwas rauchender Salzsäure und 100 *ccm* heißem Wasser aufgenommen; man erwärmt die Lösung, bis alles Lösliche gelöst ist, und filtriert. Der Niederschlag wird

[1]) Bull. Inst. physic. chem. Res. (Abstr.) **19**, 14 (1940); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 669 (1940). — [2]) Betriebslaboratorium (russ.) **8**, 95 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 3072 (1940).

in der üblichen Weise zur Wägung gebracht. Als Kontrollmaßnahme wird das gesamte im Stahl vorliegende Silicium in der üblichen Weise bestimmt.

S. Kobayashi, Y. Kanamori und K. Kosiya[1]) wenden zur Bestimmung von Silicateinschlüssen in Stahl eine Abänderung des von J. H. S. Dickenson[2]) angegebenen Salpetersäureverfahrens an. Sie lösen hierzu 100 *g* der Probe in im Verhältnis von 1:3 mit Wasser verdünnter Salpetersäure, wozu eine Behandlung von etwa 30—40 Min. bei 90° erforderlich ist, und neutralisieren den Säureüberschuß mit Ammoniak. Die im Rückstand befindlichen Silicate werden dann weiterhin wie nach der von Dickenson angegebenen Methode mit Kaliumpermanganatlösung und Wasserstoffperoxyd behandelt. Bei hochchromierten und anderen Stählen, die sich in Salpetersäure nur sehr schwer lösen, kann mit Vorteil das elektrolytische Verfahren Anwendung finden.

Zur Bestimmung der Kieselsäure in Eisenerzen wenden W. A. Romaschtschenko, N. I. Pronenko und N. S. Tkatschenko[3]) die Abscheidung mittels Schwefelsäure an. Das Erz wird in einer Menge von 0,5 *g* zunächst 10—15 Min. bei 700—750° geglüht und nach dem Erkalten mit etwa 10 *ccm* rauchender Salzsäure aufgeschlossen. Die Lösung wird mit 10 *ccm* im Verhältnis von 1:1 verdünnter Schwefelsäure eingedampft, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen, mit 25 *ccm* Wasser und 3 *ccm* rauchender Salzsäure versetzt und bis nahe zum Sieden erhitzt. Die abgeschiedene Kieselsäure wird abfiltriert und in bekannter Weise bestimmt.

Zur Frage der Titanbestimmung liegt ein Vorschlag von P. I. Schportenko[4]) vor, und zwar für eine Methode zur Schnellbestimmung in Ferrotitan. Danach wird 0,1 *g* Ferrotitan in 20 *ccm* im Verhältnis von 1:1 verdünnter Salzsäure unter Zusatz von 1 *ccm* konz. Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird auf ein Volumen von 3—5 *ccm* eingedampft, mit 10 *ccm* Salzsäure der angegebenen Konzentration versetzt und bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen eingedampft und abgeraucht. Nach dem Erkalten verdünnt man mit 25 *ccm* warmem Wasser und erwärmt, bis alles Lösliche gelöst ist. Die ausgeschiedene Kieselsäure wird abfiltriert und das Filtrat, dessen Volumen 100 *ccm* nicht überschreiten soll, mit 3 Amp. Stromstärke unter Verwendung einer Quecksilberkathode elektrolysiert. Ist alles Eisen entfernt, worüber man sich durch eine Prüfung überzeugt, so wird die Lösung filtriert und in dünnem Strahl in einen Kolben mit 400 *ccm* siedendem Wasser gegeben. Man läßt 1 Stde. im Sieden und filtriert nach dem Erkaltenlassen den Niederschlag von Metatitansäure ab. Er wird 4—5mal mit kaltem, mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuertem Wasser ausgewaschen und in bekannter Weise zur Wägung gebracht.

[1]) Journ. iron steel inst. Japan **25**, 1074 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, I, 2684 (1940). — [2]) Vgl. diese Ztschrft. **101**, 51 (1935). — [3]) Betriebslaboratorium (russ.) 8, 730 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 3522 (1940). — [4]) Betriebslaboratorium (russ.) 8, 96 (1939); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 2928 (1940).

Zur Bestimmung von Zinn in Ferromolybdän gibt S. N Schkotowa[1]) eine einfache Methode an. Danach wird 1 *g* fein gepulverte Substanz mit 15 *ccm* rauchender Salzsäure und 3 *ccm* konz. Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung behandelt. Nach Zugabe von 20 *ccm* rauchender Salzsäure wird die Lösung auf etwa 10 *ccm* eingedampft. Macht sich dann noch Chlorgeruch bemerkbar, so wird nach weiterem Zusatz von Salzsäure nochmals eingedampft. Die rein salzsaure Lösung wird jetzt nach Rothe ausgeäthert und die von der Hauptmenge des Eisens befreite Lösung nach Verjagung des Äthers zur Trockene verdampft. Den Rückstand nimmt man mit etwas Salzsäure und Wasser auf und filtriert die Kieselsäure ab. Das Filtrat wird durch Zusatz von Ammoniak abgestumpft, bis es nur noch schwach sauer ist, und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach 2—3 Stdn. wird der Sulfidniederschlag abfiltriert, ausgewaschen, in einem Porzellantiegel getrocknet und schwach geglüht. Nach dem Erkalten werden die Oxyde mit Wasser in ein Becherglas gespült; das MolybdänVI-oxyd wird nun durch Behandeln mit konz. Ammoniak in Lösung gebracht. Die Lösung wird nach dem Abkühlen zunächst mit konz. Salpetersäure neutralisiert und dann mit einem Überschuß von 15—20 *ccm* der Säure versetzt. Man erhitzt zum Sieden, bis sich alles Kupfer gelöst hat, versetzt mit 50 *ccm* heißem Wasser und filtriert nach dem Absetzen des Niederschlages. Dieser wird in üblicher Weise als ZinnIV-oxyd zur Wägung gebracht und nach dem Wägen noch zur Kontrolle mit Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht und wieder geglüht.

Eine schnelle, dabei aber der gravimetrischen an Genauigkeit angeblich gleichwertige titrimetrische Methode zur Bestimmung von Zinn in Stahl teilt Frank W. Scott[2]) mit. Die zur Beseitigung störender Stoffe zunächst oxydierte und dann durch Aluminiumspäne reduzierte, stark saure Lösung wird hiernach ohne weiteres mit 0,01 n-Jodlösung titriert. Die Einstellung der Jodlösung erfolgt gegen Stahl mit bekanntem Zinngehalt.

Zur Bestimmung von Blei in kohlenstoffhaltigen Stählen lösen A. E. Pavlish, J. D. Sullivan und J. Shea[3]) 5 *g* der Probe in 100 *ccm* heißer, im Verhältnis von 1:5 verdünnter Salzsäure, verdünnen mit Wasser auf 350 *ccm* und fällen mit Schwefelwasserstoff. Der abfiltrierte Niederschlag wird in 50 *ccm* im Verhältnis von 1:1 verdünnter Salpetersäure gelöst, die klare Lösung mit 20 *ccm* im Verhältnis von 1:1 verdünnter Schwefelsäure versetzt und bis zum beginnenden Entweichen von Schwefelsäuredämpfen eingedampft und abgeraucht. Nach dem Erkalten wird mit 150 *ccm* Wasser unter späterem Zusatz von 50 *ccm* Alkohol aufgenommen und das Bleisulfat wie üblich zur Wägung gebracht.

Zur Bestimmung von Blei in kohlenstoffhaltigen und legierten Stählen scheidet G. E. F. Lundell[4]) es nach Fällung als

[1]) Betriebslaboratorium (russ.) **6**, 745 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, II, 732 (1938). — [2]) Chemist-Analyst **26**, 62 (1937); durch Chem. Zentrbl. **109**, I, 4359 (1938). — [3]) Metals and Alloys **10**, 150 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 1934 1939). — [4]) Metal Progr. **35**, 383 (1939); durch Chem. Zentrbl. **110**, II, 481 (1939).

Sulfid auf elektrolytischem Wege ab. Hierzu werden 5 *g* der Späne in 17,5 *ccm* rauchender Salzsäure und 100 *ccm* Wasser gelöst; nach beendetem Lösungsprozeß wird die Flüssigkeit auf 250 *ccm* verdünnt, zum Sieden erhitzt und bis zum Abkühlen mit Schwefelwasserstoff behandelt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit schwefelwasserstoffgesättigtem, 1% Salzsäure enthaltendem Wasser ausgewaschen und vom Filter gespritzt. Man löst ihn und die auf dem Filter gebliebenen Reste in 40 *ccm* im Verhältnis von 1:1 verdünnter Salpetersäure und verdünnt die Lösung auf 200 *ccm*. Hierauf wird das Blei als PbO_2 durch 4stündige Elektrolyse bei 0,2 Amp. Stromstärke auf eine Netzanode niedergeschlagen; die Elektrode wird unter den üblichen Vorsichtsmaßnahmen abgewaschen, getrocknet und gewogen. A. Eichler.

Die Bestimmung geringer Kobaltmengen neben viel Zink durch innere Elektrolyse beschreibt J. G. Fife[1]). Die zur Elektrolyse bestimmte Zelle ist durch ein Diaphragma geteilt. Die zur Abscheidung des Kobalts dienende Platinkathode taucht in einen Katholyten, der wenig Kobaltchlorid neben mindestens 10 *g* Zinkchlorid in ammoniakalischer Lösung enthält; das gesamte Volumen des Katholyten soll etwa 300 *ccm* betragen. Zur Vermeidung einer Oxydation des KobaltII-Ions durch Luftsauerstoff wird noch Natriumsulfit oder Hydrazinchlorhydrat zugesetzt.

Als Anode dienen Zinkstreifen, die mit der Platinkathode durch einen angelöteten Kupferdraht verbunden sind. Als Anolyt dient eine stark ammoniakalische Lösung von 10 *g* Zinkchlorid.

Die Elektrolyse wird bei 60—75° durchgeführt, so daß die Kobaltabscheidung in 15—60 Min. beendet ist. O. Fuchs.

Über die colorimetrische Eisenbestimmung mit Natriumsalicylat berichtet R. O. Scott[2]). Auf Grund einer kritischen Betrachtung des Eisenrhodanidverfahrens kommt der Verfasser zu dem Schluß, daß dieses für ein genaues Colorimetrieren im Hilger-Spekker-Photometer ungeeignet ist, da die Rotfärbung des Eisenrhodanids allmählich abblaßt.

Zur Bestimmung des Eisens wird die zu untersuchende Lösung, die in 50 *ccm* etwa 0,05—0,55 *mg* Fe_2O_3 enthalten soll, mit 4 *ccm* Salzsäure (1:1) und 5 *ccm* 1%iger Natriumsalicylatlösung versetzt. Dann fügt man der gesamten Flüssigkeit tropfenweise so viel Ammoniak (1:1) zu, daß die zunächst auftretende amethystrote Färbung in Gelb umschlägt, fügt noch 2 Tropfen Ammoniak zu und säuert mit Essigsäure (1:1) bis zur rosaroten Färbung an. Nach Zugabe weiterer 5 *ccm* Essigsäure wird die Lösung zur Marke aufgefüllt und sogleich colorimetriert.

Von Bedeutung für dieses Verfahren ist die Tatsache, daß auch Lösungen zweiwertigen Eisens in derselben Weise untersucht werden können, ohne daß eine vorherige Oxydation zu dreiwertigem Eisen zu erfolgen hat. Der Verfasser nimmt an, daß die durch die Fällung mit Ammoniak erzeugten, geringen Mengen EisenII-hydroxyd sich durch Luftsauerstoff sogleich quantitativ zu EisenIII-hydroxyd oxydieren, so daß schließlich nur dreiwertiges Eisen vorliegt.

[1]) Analyst 66, 192 (1941). — [2]) Analyst 66, 142 (1941).

Gestört wird die obige Bestimmung des Eisens nicht durch Titan bis zu 0,3 *mg*, Aluminium bis zu 3,5 *mg*, Mangan bis zu 12,0 *mg*, Siliciumdioxyd bis zu 3,0 *mg*, PO_4''' bis zu 4,0 *mg*, F' bis zu 0,1 *mg* und durch freies Chlor bis zu 2,0 *mg* je 50 *ccm*.

Nicht untersucht wurde der Einfluß folgender Ionen: $Pb^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, AsO_4''', SO_4'', BO_3''', CO_3'', NO_3', ClO_3'.

Ergänzend wird mitgeteilt, daß für die Untersuchung unlöslicher Substanzen auf Eisen nach obigem Verfahren nur der Schmelzaufschluß mit Soda zum Ziele führt. Nach dem Auslaugen der erkalteten Schmelze mit Salzsäure oder salzsäurehaltigem Wasser verfährt man mit der Lösung wie oben angegeben. O. Fuchs.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Von

R. Fresenius.

Wasseruntersuchung. Der Generalinspektor für Wasser und Energie, bzw. die Landesanstalt für Gewässerkunde und Hauptnivellements hat ein alphabetisches Verzeichnis von Fachausdrücken der Hydrologie des unterirdischen Wassers herausgegeben, das von der genannten Landesanstalt[1]) bezogen werden kann. Für alle Fachgenossen, die sich mit der Untersuchung von Wasser beschäftigen, ist dieses Verzeichnis von wesentlichem Interesse. So sind auch die Ausdrücke „Ergiebigkeit" und „Schüttung" nunmehr festgelegt worden. Unter Ergiebigkeit (Q_e) hat man zu verstehen die künstlich beeinflußte Quellschüttung oder die Fördermenge eines Brunnens in der Sekunde. Wenn möglich, ist der Angabe der Ergiebigkeit die Angabe des gleichzeitigen, künstlich beeinflußten Wasserstandes beizufügen. Im Gegensatz dazu ist unter der Schüttung (Q) einer Quelle zu verstehen die Ausflußmenge einer Quelle in der Sekunde. In beiden Fällen ist die Maßeinheit entweder das Liter oder das Kubikmeter in der Sekunde. Da die von dem Reichsfremdenverkehrsverband[2]) herausgegebenen Analysennormen sowohl für große als auch für kleine Heilwasseranalysen die Messung der Schüttung vorschreiben, ist die Definition für alle diejenigen Stellen, die sich mit der Untersuchung von Heilquellen befassen, von Bedeutung. Für die geringen Ergiebigkeiten oder Schüttungen mancher Heilwassergewinnungsstellen muß es allerdings bei der in den Analysennormen festgesetzten Maßeinheit „Liter in der Minute" bleiben[3]). Die Begriffe „Mineralwasser" und „Heilwasser" fehlen leider in dem Verzeichnis. R. Fresenius.

[1]) Berlin W 8, Leipziger Straße 110/111. — [2]) Fremdenverkehr 6, Nr. 46, S. 3 (1941). — [3]) E. Wollmann, Fremdenverkehr 8, Nr. 21, S. 1 (1943).